

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/17676 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 23/26, C08F 10/00 (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08508 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 31. August 2000 (31.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 43 206.6 9. September 1999 (09.09.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): EVERTZ, Kaspar [DE/DE]; Stettiner Str. 13, 67105 Schifferstadt (DE). FUNK, Guido [DE/DE]; Dürerstr. 5, 67549 Worms (DE). DE LANGE, Paulus [DE/DE]; Kastanienweg 2, 50389 Wesseling (DE). KÖLLE, Peter [DE/DE]; Auf dem Köppel 2/11, 67098 Bad Dürkheim (DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstr. 11, 55234 Flomborn (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHILLIPS CATALYSTS FOR POLYMERISING OLEFINS WITH BETTER PRODUCTIVITY RATES IN THE PARTICLE-FORM PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON PHILLIPS-KATALYSATOREN FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN MIT VERBESSERTEM PRODUKTIVITÄTEN IM PARTICLE-FORM-VERFAHREN

WO 01/17676 A1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing Phillips catalysts. According to said method, an oxidic support material in a suspension is treated with a chromium salt solution and then after the solvent has been removed, calcined in an oxygenous atmosphere at temperatures above 300 °C. After calcination, the oxidic support material and/or the catalyst is/are reduced until an average granular size of < 100 µm has been reached, with the proportion of particles with a grain size of < 50 µm being at least 30 %, preferably between 40 and 80 %. The invention also relates to a method for producing homo or copolymers of ethene in the presence of a catalyst produced according to the inventive method, at temperatures of 30 to 150 °C and at a pressure of 0.2 to 15 MPa in a loop reactor.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren, bei dem ein oxidisches Trägermaterial in einer Suspension mit einer Chromsalzlösung behandelt und anschliessend, nach Entfernung des Lösungsmittels, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 300 °C calciniert wird. Erfindungsgemäss wird das oxidische Trägermaterial und/oder der Katalysator nach dem Calcinieren so lange zerkleinert, bis eine mittlere Korngrösse von < 100 µm erreicht ist, wobei der Partikelanteil mit einer Korngrösse von < 50 µm mindestens 30 % beträgt, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 80 % liegt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen von Homo- oder Copolymeren des Ethens in Gegenwart eines Katalysators hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 150 °C unter einem Druck im Bereich von 0,2 bis 15 MPa in einem Loop-Reaktor.

Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen mit verbesserten Produktivitäten im Particle-Form-Verfahren

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren, bei dem ein oxidisches Trägermaterial 10 in einer Suspension mit einer Chromsalzlösung behandelt und anschließend, nach Entfernung des Lösungsmittels, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 300°C calciniert wird.

15 Ein Verfahren dieser Art ist bekannt und wird z.B. in der Literaturstelle DE-A 25 40 279 ausführlich beschrieben. Die danach hergestellten Katalysatoren werden auch zerkleinert und besitzen Korngrößen im Bereich von 20 bis 2000 µm, insbesondere von 40 bis 300 µm.

20

In den Veröffentlichungen DE-A 36 40 802 und DE-A 36 40 803 wird beschrieben, dass durch Einschränken des oxidischen Trägers auf eine bestimmte, sehr enge Korngrößenverteilung im Bereich von 50 bis 150 µm Chromtrioxidkatalysatoren erhalten werden, die bei 25 gleicher oder höherer Katalysatorproduktivität Polymerivate mit verbesserter Kornmorphologie liefern.

In der US-PS 5,641,842 schließlich wird festgestellt, dass Phillips-Katalysatoren mit Korngrößen von > 75 µm vorteilhaft für die 30 Morphologie von damit hergestelltem Polyethylen sind.

Nach Auswertung der einschlägigen Literatur ist zusammenfassend festzuhalten, dass durch Klassieren des oxidischen Trägermaterials die Katalysatorproduktivität und die Polyethylenmorphologie beeinflusst werden. Nach den Angaben der Literatur werden im allgemeinen mit größeren Katalysatoren, d.h. mit Korngrößen von > 35 50 µm, die besten Ergebnisse erzielt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren 40 anzugeben, mit dem sich Phillips-Katalysatoren herstellen lassen, die die Produktivität der Polymerisation von Ethylen im Loop-Fällungs-Verfahren noch weiter steigern und insbesondere erhöhte Polyethylen-Feststoffgehalte innerhalb des Polymerisationsreaktors erlauben.

45

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass das oxidische Trägermaterial vor der Calcinierung und/oder der Katalysator nach der Calcinierung so lange zerkleinert werden, bis eine mittlere Korngröße von < 100 µm erreicht ist, wobei der Partikelanteil mit einer Korngröße von < 50 µm mindestens 30 % beträgt.

Als oxidisches Trägermaterial wird erfindungsgemäß ein Silicagel eingesetzt, das einen Feststoffanteil, berechnet als Siliziumdioxid, im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% besitzt, vorzugsweise von 11 bis 25 Gew.-%, und das weitgehend kugelförmig ist. Ein solches Silicagel wird erhalten, indem man in einen unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure längs sowie tangential zur Fließrichtung des Stromes eine Lösung enthaltend Natrium- oder Kaliumwasserglas einbringt und das dabei sich bildende Kieselsäurehydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht. Das versprühte Hydrosol erstarrt dann in dem gasförmigen Medium kugelförmig und wird durch Waschen mit Wasser von anhaftenden Salzen befreit.

20

Das kugelförmige Hydrosol wird danach mit einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen so lange behandelt, bis mindestens 60 % des in dem Hydrosol enthaltenen Wassers extrahiert ist. Dann wird das entwässerte und mit der alkoholischen Flüssigkeit behandelte Hydrogel so lange getrocknet, bis bei Temperaturen von > 160°C unter Anwendung eines inerten Schleppgases der Restalkoholgehalt unter 10 Gew.-% liegt.

Das so gewonnene Xerogel wird dann aus einer 0,05 bis 5 Gew.-%-igen Lösung von Chromtrioxid in einem Keton mit 3 bis 5 C-Atomen oder aus einer 0,05 bis 15 Gew.-%-igen Lösung einer unter den Bedingungen der Calcinierung in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen mit Chrom beladen und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum ver-35 dampft.

Zum Calcinieren wird das mit Chrom beladene oxidische Trägermaterial in einem wasserfreien Gasstrom, der Sauerstoff enthält, über eine Zeitdauer von 10 bis 1000 min auf einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1100°C gehalten.

Die erfindungsgemäße Zerkleinerung des oxidischen Trägermaterials oder des wie vorstehend beschrieben gewonnenen Katalysatormaterials erfolgt durch trockenes Mahlen mit einer Kugelmühle oder in einer Fächerschlägermühle, wie sie beispielsweise in der DE-A 36 40 802 beschrieben ist. Durch Probenahmen in bestimmten Zeit-

abständen bestimmt sich die Zeitdauer für das Mahlen, die notwendig ist, um die gewünschte Korngröße zu erreichen.

Bei der Olefinpolymerisation, bei der der erfindungsgemäß hergestellte Katalysator eingesetzt wird, können Homopolymere von Ethylen oder Copolymeren von Ethylen mit einem Comonomer mit 3 bis 12 C-Atome in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% Comonomer hergestellt werden. Die Polymerisation selbst wird bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 150°C unter einem Druck im Bereich von 0,2 bis 10 15 MPa durchgeführt.

Überraschend wurde gefunden, dass bei konstantem Reaktorausstoß durch die erfindungsgemäß eingeführten Phillips-Katalysatoren mit einer Korngröße von < 100 µm die durchschnittliche Verweilzeit des Katalysators im Reaktor ansteigt und dass gleichzeitig die Katalysatorproduktivität zunimmt. Die höhere Katalysatorproduktivität resultiert vermutlich daraus, dass sich mit den erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren deutlich höhere Polyethylen-Feststoffkonzentrationen im Loop-Fällungs-Verfahren, besonders in Loop-Reaktoren, realisieren lassen als mit den in der Literatur beschriebenen Katalysatoren, die üblicherweise Korngrößen von > 100 µm besitzen. Weiterhin überraschend wurde gefunden, dass sich mit den erfindungsgemäß hergestellten Phillips-Katalysatoren bezüglich der Morphologie des damit hergestellten Polyethylens vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen wie mit den herkömmlichen Katalysatoren mit Korngrößen von > 100 µm.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert besonders optimale Resultate, wenn der Partikelanteil mit einer Korngröße von < 50 µm im Bereich von 40 bis 80 % liegt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden alle Angaben zur Korngröße im Einklang mit der DIN 53 477, Siebanalyse, bestimmt.

Wie die nachstehend beschriebenen Ausführungsbeispiele und die Vergleichsbeispiele zeigen, kommt es bei den in der Literatur beschriebenen Katalysatoren bereits bei relativ niedrigen PE-Feststoffgehalten oberhalb 40 Gew.-% zur Bildung von Reaktorwandbelägen, während die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren Feststoffgehalte von ca. 60 % ohne Reaktorfouling in Loop-Reaktoren ermöglichen.

Herstellung des oxidischen Trägermaterials:

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

5 Die Herstellung des Katalysatorträgers erfolgte wie in der DE-A 36 40 802 beschrieben mit der Ausnahme, dass die getrockneten Xerogelkugeln mit Hilfe einer Fächerschlägermühle auf eine mittlere Korngröße im Bereich von 1 bis 100 µm gemahlen und gesiebt wurden, wobei der Partikelanteil mit einer Korngröße von 10 < 50 µm 80 % betrug.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung des Katalysatorträgers erfolgte wie im Beispiel 15 1, mit der Ausnahme, dass der Partikelanteil mit einer Korngröße von < 50 µm nur 30 % betrug.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

20 Die Herstellung des Katalysatorträgers erfolgte wie im Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass der Partikelanteil mit einer Korngröße von < 50 µm nur 15 % betrug.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

25 Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie in Beispiel 1 gemäß DE-A 36 40 802 (Seite 7, Zeile 15). Die Trägerteilchen hatten eine mittlere Korngröße im Bereich von 50 bis 100 µm (Seite 8, Zeile 26).

30

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Vergleichsversuch 1 gemäß DE-A 36 40 802 (Seite 9, Zeile 16). Die Träger-35 teilchen hatten eine mittlere Korngröße im Bereich von 1 bis 300 µm.

Herstellung der Katalysatoren 1 - 4:

40 Katalysator 1

Die Herstellung des Katalysators 1 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), mit der Ausnahme, dass 15 kg des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 1 eingesetzt wurden.

45

Katalysator 2

Die Herstellung des Katalysators 2 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), mit der Ausnahme, dass 15 kg des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 2 eingesetzt wurden.

Vergleichskatalysator 3

Die Herstellung des Vergleichskatalysators 3 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), mit der Ausnahme, dass 15 kg des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 3 eingesetzt wurden.

Vergleichskatalysator 4

Die Herstellung des Vergleichskatalysators 4 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), wobei 15 kg des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 4, wie in der DE-A 36 40 802 beschrieben, eingesetzt wurden.

20

Vergleichskatalysator 5

Die Herstellung des Vergleichskatalysators 5 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), wobei 15 kg des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 5, wie in der DE-A 36 40 802 beschrieben, eingesetzt wurden.

Polymerisation:

30 Für die Polymerisation von Ethylen wurde ein üblicher und bekannter Schleifenreaktor verwendet, dessen Reaktionsraum aus einem Rohrkreis von 6 m³ Inhalt bestand. Der Reaktionsraum enthielt bei einem Druck von 4,0 MPa eine Suspension aus flüssigem i-Butan, Polyethylenfeststoff, 6 Gew.-% gelöstem Ethen und 0,4 Gew.-% gelöstem Hexen-1. Die Polymerisationstemperatur betrug 103,5 bis 103,8°C.

Die Suspension wurde durch eine Propellerpumpe mit 3000 Upm umgepumpt. Bei konstantem Reaktorausstoß von 900 kg PE/h wurde ver-40 sucht, den Polyethylen-Feststoffanteil in der Suspension möglichst hoch einzustellen. Die realisierbaren PE-Feststoffanteile wurden limitiert durch auftretendes Reaktorfouling (Belagsbildung an den Reaktorwänden oder Störungen an der Leistungsaufnahme der Propellerpumpe).

45

6

Die nachfolgende Tabelle zeigt die mit den Katalysatoren 1 bis 5 erzielten Ergebnisse:

		Kat. 1	Kat. 2	Kat. 3	Kat. 4	Kat. 5
5	Max. PE-Feststoffanteil im Reaktor (Gew.-%)	58	56	40	38	39
10	Katalysatorproduktivität (kg PE / kg Kat.)	12450	11750	6950	7200	6650
15	Schmelzindex HLM1 190°C / 21,6 kp nach DIN 53735 (g / 10min)	6,2	6,4	6,5	6,2	6,4
20	Schüttdichte nach DIN 53468 (g / l) Siebanalyse nach DIN 53477 < 125 µm (%) > 2000 µm (%)	500 0,5 0,2	500 0,6 0,3	490 0,4 0,2	500 0,4 0	480 0,6 0,5

Mit den erfundungsgemäßen Katalysatoren lassen sich signifikant höhere PE-Feststoffanteile im Loop-Reaktor realisieren, wodurch die Katalysatorproduktivitäten deutlich zunehmen. Bei den Vergleichskatalysatoren 3 bis 5 scheiterten die Versuche, die PE-Feststoffanteile auf mehr als 40 Gew.-% anzuheben, an Reaktorfouling.

30 Die Polyethylen-Schüttdichte und der Fein- bzw. Grobkornanteil (< 125 µm, > 2000 µm) sind bei den erfundungsgemäßen Beispielen praktisch unverändert und auf demselben Niveau wie in den Vergleichsbeispielen.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren, bei dem
5 ein oxidisches Trägermaterial in einer Suspension mit einer Chromsalzlösung behandelt und anschließend, nach Entfernung des Lösungsmittels, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 300 °C calciniert wird, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidische Trägermaterial vor dem
10 Calcinieren und/oder der Katalysator nach dem Calcinieren so lange zerkleinert wird, bis eine mittlere Korngröße von < 100 µm erreicht ist, wobei der Partikelanteil mit einer Korngröße von < 50 µm mindestens 30 % beträgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als oxidisches Trägermaterial ein Silicagel eingesetzt wird, das einen Feststoffanteil, berechnet als Siliziumdioxid, im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% besitzt, vorzugsweise von 11 bis 25 Gew.-%, und das weitgehend kugelförmig ist.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das kugelförmige Silicagel mit einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen so lange behandelt wird, bis mindestens 60 % des in dem Hydrosol
25 enthaltenen Wassers extrahiert ist, und dass dann das entwässerte und mit der alkoholischen Flüssigkeit behandelte Hydrogel so lange getrocknet wird, bis bei Temperaturen von > 160 °C unter Anwendung eines inerten Schleppgases der Restalkoholgehalt unter 10 Gew.-% liegt.
30
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das getrocknete Silicagel aus einer 0,05 bis 5 Gew.-%-igen Lösung von Chromtrioxid in einem Keton mit 3 bis 5 C-Atomen oder aus einer 0,05 bis 15 Gew.-%-igen Lösung
35 einer unter den Bedingungen der Calcinierung in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen mit Chrom beladen und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum verdampft wird.
40
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Calcinieren des mit Chrom beladenen oxidischen Trägermaterials in einem wasserfreien Gasstrom, der Sauerstoff in einer Menge von wenigstens 10 Vol.-% enthält, über eine Zeitdauer von 10 bis 1000 min bei einer
45 Temperatur im Bereich von 300 bis 1100 °C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung des oxidischen Trägermaterials und/oder des nach dem Calzinieren gewonnenen Katalysatormaterials durch trockenes Mahlen mit einer Kugelmühle oder in einer Fächerschlägermühle erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung so lange fortgesetzt wird, bis der Partikelanteil mit einer Korngröße von < 50 µm im Bereich von 40 bis 80 % liegt.
8. Verfahren zur Olefinpolymerisation bei dem Homopolymeren von Ethylen oder Copolymeren von Ethylen und einem Comonomer mit 3 bis 12 C-Atomen in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% Comonomer hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Phillips-Katalysators hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 150 °C unter einem Druck im Bereich von 0,2 bis 15 MPa durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation als Fällungspolymerisation in einem Loop-Reaktor durchgeführt wird.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intell. nat Application No

PCT/EP 00/08508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J23/26 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 92 636 B (PHOLIPS PETROLEUM) 17 April 1969 (1969-04-17) column 2, line 53 -column 3, line 2 ----	1,2,7,8
A	WO 93 08146 A (ALLIED SIGNAL INC) 29 April 1993 (1993-04-29) ----	
A	US 5 189 123 A (FUNK GUIDO ET AL) 23 February 1993 (1993-02-23) ----	
A	US 5 352 658 A (EVERTZ KASPAR ET AL) 4 October 1994 (1994-10-04) ----	
A	US 5 164 353 A (FUNK GUIDO ET AL) 17 November 1992 (1992-11-17) ----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 December 2000

27/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. nai Application No

PCT/EP 00/08508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 1292636	B	BE	557564 A	
		FR	1175121 A	20-03-1959
		GB	830247 A	
		US	2994667 A	01-08-1961
WO 9308146	A	29-04-1993	AU 2892292 A	21-05-1993
			US 5334785 A	02-08-1994
US 5189123	A	23-02-1993	DE 3938723 A	29-05-1991
			AT 103615 T	15-04-1994
			DE 59005190 D	05-05-1994
			EP 0429937 A	05-06-1991
			ES 2062265 T	16-12-1994
			US 5756627 A	26-05-1998
US 5352658	A	04-10-1994	DE 4204259 A	19-08-1993
			DE 59306302 D	05-06-1997
			EP 0555747 A	18-08-1993
			ES 2100378 T	16-06-1997
			JP 5279420 A	26-10-1993
US 5164353	A	17-11-1992	DE 3841436 A	13-06-1990
			AT 101164 T	15-02-1994
			DE 58906895 D	17-03-1994
			EP 0372328 A	13-06-1990
			ES 2061900 T	16-12-1994
			JP 2202503 A	10-08-1990
			KR 139644 B	01-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08508

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J23/26 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 92 636 B (PHOLIPS PETROLEUM) 17. April 1969 (1969-04-17) Spalte 2, Zeile 53 -Spalte 3, Zeile 2 ---	1,2,7,8
A	WO 93 08146 A (ALLIED SIGNAL INC) 29. April 1993 (1993-04-29) ---	
A	US 5 189 123 A (FUNK GUIDO ET AL) 23. Februar 1993 (1993-02-23) ---	
A	US 5 352 658 A (EVERTZ KASPAR ET AL) 4. Oktober 1994 (1994-10-04) ---	
A	US 5 164 353 A (FUNK GUIDO ET AL) 17. November 1992 (1992-11-17) -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Dezember 2000	27/12/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ...als Aktenzeichen

PCT/EP 00/08508

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1292636 B		BE 557564 A FR 1175121 A GB 830247 A US 2994667 A	20-03-1959 01-08-1961
WO 9308146 A	29-04-1993	AU 2892292 A US 5334785 A	21-05-1993 02-08-1994
US 5189123 A	23-02-1993	DE 3938723 A AT 103615 T DE 59005190 D EP 0429937 A ES 2062265 T US 5756627 A	29-05-1991 15-04-1994 05-05-1994 05-06-1991 16-12-1994 26-05-1998
US 5352658 A	04-10-1994	DE 4204259 A DE 59306302 D EP 0555747 A ES 2100378 T JP 5279420 A	19-08-1993 05-06-1997 18-08-1993 16-06-1997 26-10-1993
US 5164353 A	17-11-1992	DE 3841436 A AT 101164 T DE 58906895 D EP 0372328 A ES 2061900 T JP 2202503 A KR 139644 B	13-06-1990 15-02-1994 17-03-1994 13-06-1990 16-12-1994 10-08-1990 01-07-1998